

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ :

C05G 3/10, B01J 2/30

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/15038

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 13. Dezember 1990 (13.12.90)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00797

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 1990 (17.05.90)

(30) Prioritätsdaten:
P 39 18 523.0 7. Juni 1989 (07.06.89) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KALI
UND SALZ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Friedrich-Ebert-Str. 160, Postfach 10 20 29, D-3500 Kas-
sel (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SINGEWALD, Arno
[DE/DE]; Michelswiesenweg 1, D-3500 Kassel-Wil-
helmshöhe (DE). WENDT, Otto [DE/DE]; Hänigser
Str. 4, D-3101 Wathlingen (DE). NÜRNBERGER, Gün-
ter [DE/DE]; Liegnitzer Str. 7c, D-3004 Isernhagen 1
(DE). PAETZ, Dieter [DE/DE]; Maschwiesen 9B, D-
3160 Lehrte-Ahlten (DE). WALCZYK, Wolfgang [DE/
DE]; Buttlarstr. 18, D-6431 Hohenroda (DE). MÜL-
LER, Klaus-Dieter [DE/DE]; Quellenweg 46, D-3503
Lohfelden 1 (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro-
päisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE
(europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES
(europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB
(europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (eu-
ropäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (euro-
päisches Patent), US.

Veröffentlicht

*Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(54) Title: PROCESS FOR BINDING DUST IN FERTILIZER GRANULES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR STAUBBINDUNG IN DÜNGER-GRANULATEN

(57) Abstract

Dust is bound in fertilizer granules by spraying the granules with a solution of molasses and another oxygen-containing hydrocarbon from the group glycerin, polyethylene glycol and triethanolamine.

(57) Zusammenfassung

Zur Bindung des Staubes in Dünger-Granulaten wird eine Lösung von Melasse und einem weiteren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff aus der Gruppe Glycerin, Polyethylenglykol und Triethanolamin aufgesprüht.

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

Verfahren zur Staubbildung in Dünger-Granulaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung einer Staubbildung beim Verladen oder Transportieren von Granulaten oder Pellets, insbesondere Dünger-Granulaten.

- 5 Düngemittel werden in steigendem Maße in granulierter Form hergestellt und in loser Schüttung transportiert. Zur Erzeugung der Granulate wird überwiegend die Trockenpreßgranulierung eingesetzt, die das Feinsalz zu Schülpfen formt, aus denen anschließend durch Bre-
- 10 chen und Nachsieben Granulate, vorzugsweise im Kornbereich 1,0 bis 4,0 mm, hergestellt werden.

Es ist bekannt, daß bei der Granulierung feinkörniger Stoffe zu Granulaten dem Ausgangsgemisch Granulier-Hilfsmittel zugesetzt werden.

- 15 So beschreibt die DE-AS 21 01 585 den Zusatz von Bindemitteln organischen oder anorganischen Charakters, wie Melasse, Stärke, Calciumchlorid sowie Alkali und Erdalkalisulfate und Nitrate bei dem Kompaktieren von Thomasphosphat in der Größenordnung
- 20 von 2 bis 3 %, wobei bestimmte Temperaturbereiche und Zeitabläufe bei der eigentlichen Kompaktierung und Nachbehandlung zwingend vorgeschrieben sind.

- 25 Die DE-PS 36 18 058 beschreibt ein Verfahren zum Granulieren von wasserlöslichen Düngemitteln mit hohem Kieseritanteil, dadurch gekennzeichnet, daß dem Granuliertgut lösliche und/oder leicht kolloid lösliche Substanzen aus der Klasse der Mono-, Di- und Polysaccharide und/oder deren einfache hydro-
- 30 phile Derivate in fester Form oder als Lösung in der Menge zwischen 0,1 bis 5 % zugesetzt werden; ferner Saccharose in fester Form oder als zuckerreiche Melasse.

Die durch diese Art erzeugten Granulate weisen vor allem durch den angeschlossenen Brechvorgang scharfe Ecken und Kanten auf, die beim Transport bzw. Umschlag des Gutes abgerieben werden und eine während des Transportes und der Weiterverwendung unerwünschte Staubbildung ergeben, die eine untragbare Umweltbelastung zur Folge hat. Es ist bekannt, daß versucht wird, diesem Phänomen durch Feinstkornabsiebung vor der Verladung beim Erzeuger entgegenzuwirken. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß diese Nachbehandlung allein nicht ausreicht, den anhaftenden Restfeinstaub zu entfernen bzw. die Abriebfestigkeit der Kanten, Ecken und auch Seiten des Granulatkorns zu verbessern.

Aus der DD-PS 136 956 ist ein Verfahren bekannt, die Abriebfestigkeit von Kalidüngemittel-Granulaten dadurch zu verbessern, daß das Kalidüngemittel nach dem Granuliertvorgang einer Nachbehandlung unterzogen wird, die darin besteht, nach einer Entstaubung im Wirbelbett eine anschließende Behandlung der Granulatoberfläche mit Wasser oder wässrigen Zusatzstoffen durchzuführen mit nachgeschalteter Trocknung und Kühlung der so behandelten Granulatkörper. Das Verfahren basiert auf der Möglichkeit, noch vorhandene instabile Spitzen oder Kanten durch Anlösen und Rekristallisation zu beseitigen und somit die Granulatoberfläche zu verfestigen.

Die DE-OS 30 03 883 ergänzt die vorgenannte Patentanmeldung durch die Feststellung auf einen Temperaturbereich von 80 - 100 °C, bei dem gemäß der OS ein optimaler Festigkeitsgewinn zu erzielen sein soll, wenn gleichzeitig eine Mindestverweilzeit von 10 Sekunden in einer Atmosphäre hoher Feuchtigkeit gewährleistet ist.

Die beschriebene Behandlungsmethode erfordert einen hohen Aufwand für die der eigentliche Granulierung und Absiebung nachgeschalteten Anlagen und ist nur anwendbar unmittelbar beim Erzeuger, da die für den Prozeß notwendige Wärme aus der Granulatproduktion stammt. Nicht anwendbar ist diese Methode also z.B. - ganz abgesehen von dem Investitionsaufwand und den dadurch bedingten Instandhaltungskosten - für granulierte Kaliprodukte, die für längere Zeit auf Zwischenlagern gelagert und von dort aus wieder verladen werden müssen. Bekannt ist, daß eine längere Lagerzeit und die damit verbundenen Einwirkungen physikalischer Art, wie Lagerdruck und Wechsel in der atmosphärischen Feuchte, auf derart behandelte Granulate negative Auswirkungen haben kann. (Verbackungstendenz)

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verhinderung von Staubbildung beim Verladen und Transportieren von Granulaten bzw. Pellets, insbesondere Düngergranulaten, zu schaffen, das alle an sie zu stellenden Forderungen, wie Umweltfreundlichkeit, lange Lagerfähigkeit der behandelten Granulate, einfache Anwendbarkeit in optimaler Weise erfüllt.

Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß ein Gemisch aus wenigstens zwei organischen Substanzen, die miteinander volllöslich sind, den Granulaten zugegeben wird, wobei die zweite organische Substanz ein wasserlöslicher, sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoff ist und die erste organische Substanz eine Haftwirkung aufweist und die zweite sauerstoffhaltige organische Substanz den Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches steuert.

Das anzuwendende Staubbindingsgemisch muß also eine Haftwirkung auf der Granulatoberfläche aufweisen, es darf durch übermäßige Feuchtigkeitsaufnahme nicht verdünnt werden und durch Trocknungsvorgänge nicht so viel Feuchtigkeit abgeben, daß seine Haft- und Klebewirkung verlorenght.

Dabei werden in der Regel Substanzen verwendet, die bei Zimmertemperatur eine relativ hohe Viskosität aufweisen und wasserabweisende Eigenschaften besitzen. Solche viskosen Substanzen sollen einen möglichst hohen Flammpunkt aufweisen, da in der Regel diese viskosen Substanzen zur Erzielung einer guten Verteilung beim Aufbringen bei ca. 80 °C verdunstet werden müssen.

Die lange Lagerfähigkeit des in dieser Weise behandelten Gutes ist auf das langwirkende Staubbindingvermögen des erfindungsgemäßen Staubbindingsgemisches zurückzuführen.

Ein bevorzugtes Gemisch (Staubbindingsgemisch) besteht aus Melasse und mindestens einem weiteren wasserlöslich, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff. Das Gemisch wird dabei in feinstverteilter Form den Granalien zugegeben.

Dabei übernimmt die Melasse die Haftwirkung und damit die Staubbinding, während die zweite organische Substanz durch die Steuerung des Wasserdampfdrucks der Lösung das als Film auf dem Granulat lagernde Staubbindingsgemisch feucht und damit aktiv hält.

Die besonders geeignete Melasse fällt bei der Rübenzuckerfabrikation als zweite Rohzuckerstufe an. Als zweite organische Substanz wurden wasserlösliche, sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe gefunden aus der Gruppe Glyzerin, Polyethylenglykol

und Triethanolamin, und zwar allein oder im Gemisch von je zwei dieser Verbindungen. Diese erfüllen die Anforderungen an ein Staubbindemittel in besonderem Maße.

5 Bereits jeweils eine dieser Substanzen ist zusammen mit Melasse wirksam; besonders vorteilhaft sind jeweils zwei der drei Substanzen im Verhältnis von etwa 1 : 1 gemischt. In jedem Falle sollten die Substanzen Glyzerin, Polyethylenglykol und Triethanolamin allein oder gemischt jeweils zu mindestens 10 % an der Gesamtmenge des Staubbindungsgemisches (incl. Melasse) beteiligt sein.

15 Gegenstand der Erfindung ist insbesondere ein homogenes Gemisch aus Melasse und der zweiten organischen Substanz im Mischungsverhältnis 1 : 0,3 bis 1 : 2.

20 Es wurde gefunden, daß zum Beispiel bei Kalidüngemittel-Granulaten schon eine geringe Zugabe, nämlich 0,6 bis 1,2 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,7 bis 0,9 Gewichtsprozent des Staubbindungsgemisches, bezogen auf das Gewicht des Schüttguts, die gewünschte optimale Wirkung ergibt. Bei dieser Anwendung auf Kalidünger-Granulate wird der vorgeschriebene Toleranzbereich des Wertstoffgehaltes (K_2O) nicht unterschritten.

25 Das Herstellen der homogenen Mischung kann problemlos in einem mit einem Rührwerk versehenen Behälter bei Zimmertemperatur durchgeführt werden.

30 Das Aufbringen auf die dem Verladevorgang unterworfenen und bereits durch Siebung vom Feinststaub befreiten Granulate kann bei entsprechender Druckanwendung und Düsenauswahl bei Zimmertemperatur bis zu einer maximalen Temperatur von 50 °C erfolgen.

Im Gegensatz zu anderen, rein organischen nicht-wässrigen Staubbindemitteln ist eine Erwärmung nicht unbedingt notwendig.

- 5 Die zu erzielende Staubbindung wird nach der im folgenden beschriebenen Methode bestimmt:

- 10 Proben des zu konditionierenden Granulats werden durch Absiebung von eventuell anhaftenden Partikeln befreit. Danach wird das zu untersuchende Bindemittel gleichmäßig verteilt und auf die jeweils 200 g umfassenden Proben aufgesprüht. Nach dem Auftragen fügt man exakt 1 %, bezogen auf das Granulatgewicht, an Staub ($< 0,2$ mm) des Schüttgutes wieder hinzu und läßt die gesamten Proben in einer Probeflasche fünf Minuten rotierend mischen.

- 15 Die so erhaltenen Proben werden dann beispielsweise nach einer Lagerzeit untersucht, indem der gesamte Inhalt der Probeflasche auf einer Alpine-Luftstrahlmaschine mit eingelegtem 0,063 mm-Sieb abgesiebt wird.

- 20 Die Siebdauer muß exakt drei Minuten betragen. Anschließend wird das eingelegte und mit Staub beladene Filterpapier entweder ausgewogen oder bei löslichen Stäuben, wie z. B. Kalisalzen, der Staub ausgewaschen und die Menge über Titration bestimmt. Aus diesem Wert errechnet sich die Staubbindung in Prozent.
- 25

Bei den in der folgenden Tabelle aufgeführten Vergleichsversuchen wurden jeweils 9 kg Bindemittel auf eine t Kaliumsulfat-Preßgranulat bei einer Temperatur von 45 °C aufgesprüht.

Hierbei kamen die einzelnen Chemikalien in folgender Form zum Einsatz:

- Melasse mit einem Feststoffgehalt von 47 %
- 5 - Glyzerin (Trihydroxipropan) einfach destilliert,
86 - 88 %ig
Dichte bei 20 °C = 1,23 g/cm³; Flammpunkt 180 °C
- Polyethylenglykol
Dichte bei 20 °C = 1,13 g/cm³; mit einer mittleren
Molmasse von 400 g/Mol; Flammpunkt: > 100 °C
- 10 - Triethanolamin
 $N(CH_2CH_2OH)_3$
Dichte bei 25 °C = 1,11 g/cm³; Gehalt 85 %;
max. 0,5 % H₂O; ca. 15 % Iminobisethanol

Tabelle

Staubbindung im Verhältnis zur Nullprobe in %

	nach 1 Woche	nach 6 Wochen
1. Nullprobe	0	0
2. Melasse (100 %)	62	66
3. Glyzerin (100 %)	61	40
4. Polyethylenglykol (100 %)	56	49
5. Melasse/Glyzerin (1 : 1)	87	86
6. Melasse/Polyethylenglykol (1 : 1)	87	82
7. Melasse/Polyethylenglykol (2 : 1)	89	87
8. Melasse/Triethanolamin (1 : 1)	96	86
9. Melasse/Glyzerin/Poly- ethylenglykol (1 : 0,5 : 0,5)	86	80
10. Melasse/Glyzerin/Trietha- nolamin (1 : 0,5 : 0,5)	99	90
11. Melasse/Polyethylenglykol/ Triethanolamin (1 : 0,5 : 0,5)	96	87

Es zeigt sich, daß im Vergleich mit einer unbehandelten Probe eine sehr gute Staubbinding erzielbar ist.

5 Dabei sind die Einzelsubstanzen allein bei weitem nicht so wirksam wie die Mischungen.

Zum einen wirken die Mischungen wesentlich intensiver und vollständiger, zum anderen hält die Wirkung länger an. Noch nach 6 Wochen bleiben hohe Staubbindingswerte erhalten.

10 Die anschließend aufgeführten Anwendungsbeispiele beschreiben die Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

15 Ein aus der Pressgranulierung mit nachgeschalteter Absiebung kommendes Kaliumsulfat-Granulat wird unkonditioniert im Lagerhaus gelagert. Bei einer Guttemperatur von 40 °C wird das Granulat vor der Verladung in loser Schüttung einer Feinststaubabsiebung unterworfen und dieser nachgeschaltet, mit dem Staubbindemittel behandelt, und zwar vor
20 der Abwurfstelle des Bandes vor Aufnahme in den Transportbehälter; dort befinden sich Flachstrahlzerstäubungsdüsen, die so angeordnet sind, daß der Abwurfschleier allseitig vom Sprühkegel erfaßt wird. Diesem nachgeordnet sind Umlenkvorrichtungen, um das benetzte Verladegut durchzumischen. Der
25 Zerstäubungsdruck beträgt ca. 3 - 5 bar.

Die Medientemperatur liegt im Mittel bei Zimmertemperatur. Eingesetzt wird eine Mischung aus
30 50 % Melasse (Gehalt 47 %) und 50 % Glyzerin (mit einem Gehalt von 86 % und einer Dichte von 1,23 g/cm³) in einer Menge von 0,8 %, bezogen auf das zu konditionierende K₂SO₄-Granulat.

Beispiel 2

Das aus der Pressgranulierung mit nachgeschalteter Absiebung kommende Granulat wird direkt dem Verlade-
prozeß zugeführt. Nach der auch hierbei durchge-
führten Feinstabsiebung wird - wie unter Beispiel 1
beschrieben - das Konditionierungsmittel aufgebracht,
in einer Menge von 4 kg Melasse und 4 kg Polyethylen-
glykol (Dichte = 1,13 und einer mittleren Molmasse
= 400 g/mol) pro t Granulat, jedoch kann hierbei,
bedingt durch die Temperatur des frisch produzierten
Granulats, auf die Erwärmung des aufgebrachten
Konditionierungsmittels verzichtet werden, wenn
ein Zerstäubungsdruck von mindestens 3 bis 5 bar
zur Verfügung steht.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Verhinderung einer Staubbildung
beim Verladen oder Transportieren von Granulaten
oder Pellets, insbesondere Düngergranulaten,
dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges Gemisch
(Staubbindungsgemisch) aus wenigstens zwei
organischen Substanzen, die miteinander volllös-
lich sind, zugesetzt wird, wobei die zweite
organische Substanz ein wasserlöslicher sauer-
stoffhaltiger Kohlenwasserstoff ist und die
erste organische Substanz eine Haftwirkung
aufweist und die zweite sauerstoffhaltige organische
Substanz den Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches
steuert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Gemisch (Staubbindungsgemisch) aus
Melasse und mindestens einem weiteren wasser-
löslichen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff
in feinstverteilter Form den Granalien zugegeben
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der wasserlösliche, sauerstoffhaltige Kohlen-
wasserstoff entweder Glyzerin, Polyethylenglykol
oder Triethanolamin ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß Glyzerin, Polyethylenglykol bzw. Triethanolamin
allein oder im Gemisch miteinander angewandt werden,
und diese Substanzen jeweils zu mindestens 10 %
an der Gesamtmenge des Staubbindungsgemisches
(incl. Melasse) beteiligt sind.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß jeweils zwei der Substanzen Glyzerin, Poly-
ethylenglykol und Triethanolamin im Verhältnis
von etwa 1 : 1 gemischt und zur Melasse zugegeben
werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Staubbindingsgemisch in einer Menge von
0,6 bis 1,2 Gewichtsprozenten, bezogen auf das
zu behandelnde Granulat, angewandt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Staubbindingsgemisch in einer Menge von
vorzugsweise 0,7 bis 0,9 Gewichtsprozenten,
bezogen auf das zu behandelnde Granulat, zugegeben
wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mengenverhältnis zwischen Melasse und
der zweiten organischen Substanz 1 : 0,3 bis
1 : 2 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Granulat aus Kaliumsulfatdünger besteht.